

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/FR2003/002789



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference AM 1890-PGR/db | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR2003/002789 | International filing date (<i>day/month/year</i>) 23 septembre 2003 (23.09.2003) | Priority date (<i>day/month/year</i>) 25 septembre 2002 (25.09.2002) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07B 45/06, C07C 319/04, 321/04 | | |
| Applicant ARKEMA | | |

| |
|--|
| 1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. |
| 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets. |
| 3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application |

| | |
|--|--|
| Date of submission of the demand 07 avril 2004 (07.04.2004) | Date of completion of this report 11 November 2004 (11.11.2004) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR2003/002789

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-8 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____ 1-15 _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

- These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 03/02789

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-15 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-15 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-15 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: US 3 036 133 A (R.H. Goshorn *et alia*), 22 May 1962

1. Subject matter

The present invention relates to a process for preparing mercaptans by reacting olefins with hydrogen sulphide in the presence of hydrogen, a catalytic composition comprising a strong acid (in particular 12-phosphotungstic acid on silica) and a metal of group VIII of the periodic table (in particular platinum).

2. Novelty

Document D1 describes a process for preparing ethyl mercaptan by addition of hydrogen sulphide to ethylene in the presence of a heteropolyacid (which can contain a group VIII metal: column 3, lines 7-50) as catalyst, for example phosphotungstic acid on silica (example 3). That process does not use hydrogen.

Consequently, the present application meets the requirements of PCT Article 33(2) because the subject matter of claims 1-15 is novel.

3. Inventive step

Document D1 is considered to constitute the prior art closest to the subject matter of claims 1 to 15 and discloses a process for preparing ethyl mercaptan (see paragraph 2 above). That prior art process differs from the process claimed in the present invention in that it does not use hydrogen.

In the process claimed in the present application, the reaction can be performed under atmospheric pressure and at a temperature of 200°C (examples 2, 3), while the process described in D1 uses a pressure of 175 psig (12.1 bar) and a temperature of 355°C. The technical effect of the use of hydrogen is thus that of making it possible to use low pressure and reduced temperature to perform the addition of hydrogen sulphide to olefin.

The present invention can therefore be considered to address the problem of devising an improved process for producing mercaptans by addition of hydrogen sulphide to an olefin in the presence of a strong acid. The applicant uses hydrogen to solve this problem.

There is no indication in D1 or in the remaining prior art that the use of hydrogen in the addition reaction of hydrogen sulphide to an olefin under an atmospheric pressure and in the presence of a strong acid would produce a corresponding mercaptan. The solution to this problem, as proposed in claims 1 to 15 of the present application, is therefore considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


10/528901
Rec'd PCT/PTO 23 MAR 2005

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

| | | |
|---|---|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416) | |
| Demande internationale No. PCT/FR 03/02789 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 23.09.2003 | Date de priorité (jour/mois/année) 25.09.2002 |
| Classification Internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07B45/06 | | |
| Déposant ATOFINA | | |

| | |
|----|---|
| 1. | Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36. |
| 2. | Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture. <input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT). Ces annexes comprennent feuilles. |
| 3. | Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants : I <input checked="" type="checkbox"/> Base de l'opinion II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale |

| | |
|---|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 07.04.2004 | Date d'achèvement du présent rapport 11.11.2004 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016 | Fonctionnaire autorisé English, R N° de téléphone +31 70 340-2860  |

Demande internationale n° PCT/FR 03/02789

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)) :

1-8 telles qu'initialement déposées

1-15 telles qu'initialement déposées

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: _____, qui est:

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, nos :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR 03/02789

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | | | |
|--|------|----------------|------|
| Nouveauté | Oui: | Revendications | 1-15 |
| | Non: | Revendications | |
| Activité inventive | Oui: | Revendications | 1-15 |
| | Non: | Revendications | |
| Possibilité d'application industrielle | Oui: | Revendications | 1-15 |
| | Non: | Revendications | |

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence au document suivant:

D1: US 3 036 133 A (R.H. Goshorn, et al.) 22 mai 1962

1. Sujet

La présente invention concerne un procédé de fabrication des mercaptans par réaction des oléfines avec l'hydrogène sulfuré en présence d'hydrogène, d'une composition catalytique comprenant un acide fort (en particulier l'acide 12-phospho- tungstique supporté sur la silice) et un métal du groupe VIII de la classification périodique (en particulier le platine).

2. Nouveauté

Le document D1 décrit un procédé de préparation de l'éthyl mercaptan par addition de l'hydrogène sulfuré sur l'éthylène, en présence d'un hétéropolyacide (qui peut contenir un métal du groupe VIII, colonne 3, lignes 7-50) comme catalyseur, par exemple l'acide phosphotungstique sur la silice (exemple 3). Ce procédé ne utilise pas l'hydrogène.

Par conséquent, la présente demande remplit les conditions énoncées dans l'article 33(2) PCT, parce que l'objet des revendications 1-15 est nouveau.

3. Activité inventive

Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1-15, décrit un procédé de préparation de l'éthyl mercaptan (voir paragraphe 2 ci-dessus). Ce procédé de l'art antérieur diffère du procédé de la présente invention en ce qu'il ne utilise pas l'hydrogène.

Dans le procédé de la présente demande, on peut effectuer la réaction à la pression atmosphérique et à une température de 200 °C (exemples 2,3) tandis que dans le procédé du D1 on emploie une pression de 175 psig (12,1 bar) et une température de 355 °C. L'effet technique réalisé par l'utilisation de l'hydrogène est ainsi le possibilité

d'employer une pression baisse et une température réduite pour effectuer l'addition de l'hydrogène sulfuré sur l'oléfine.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être donc considéré comme la provision d'un procédé amélioré pour la fabrication des mercaptans par l'addition de l'hydrogène sulfuré sur une oléfine en présence d'un acide fort. Ce problème est résolu par le demandeur en utilisant de l'hydrogène.

Il n'y aucune indication dans D1, ni ailleurs dans l'art antérieur, que l'utilisation de l'hydrogène dans la réaction d'addition de l'hydrogène sulfuré sur un oléfine à la pression atmosphérique en présence d'un acide fort mènerait un mercaptan correspondant. La solution de ce problème proposée dans les revendications 1-15 de la présente demande est donc considérée comme impliquant une activité inventive (article 33(3) PCT).